

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-167672

(P2002-167672A)

(43)公開日 平成14年6月11日(2002.6.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマト ⁷ (参考)
C 2 3 C 16/18		C 2 3 C 16/18	4 K 0 3 0
16/34		16/34	4 M 1 0 4
16/40		16/40	5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/285		H 0 1 L 21/285	C
	3 0 1		3 0 1 R
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

審査請求 未請求 請求項の数12 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-364056(P2000-364056)

(22)出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 小椋 厚志

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

(74)代理人 100096253

弁理士 尾身 祐助

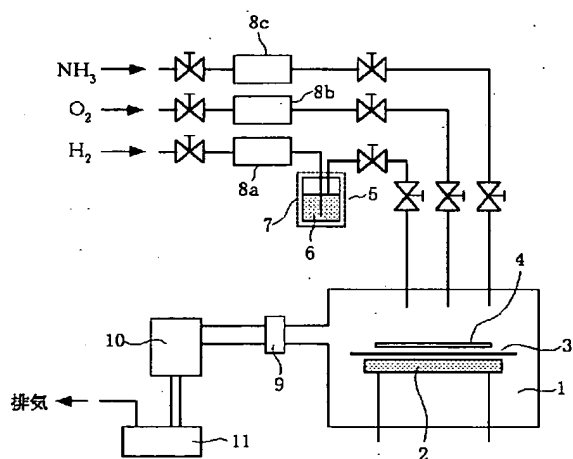
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 成膜方法

(57)【要約】

【課題】 成膜表面の段差形状によらずその表面に金属膜、金属酸化物膜および金属窒化物膜を制御性よく堆積する。

【解決手段】 バブラー5内に有機金属原料としてTa[N(C₂H₅)₂]₄6を収容し、ヒータ7で暖めながらH₂ガス流して有機金属原料ガスを成膜室1内に輸送する。そしてヒータブロック2上の基板4上にTa膜を形成する。Ta酸化膜を形成する場合には、Ta[N(C₂H₅)₂]₄と共にO₂を成膜室1内に供給する。またTa窒化物膜を形成する場合には、Ta[N(C₂H₅)₂]₄と共にNH₃を成膜室1内に供給する。



- | | |
|--|------------------------|
| 1 成膜室 | 7 ヒータ |
| 2 ヒータブロック | 8a, 8b, 8c マスフローコントローラ |
| 3 基板台 | 9 オリフィス |
| 4 基板 | 10 ターボ分子ポンプ |
| 5 バブラー | 11 ロータリーポンプ |
| 6 Ta[N(C ₂ H ₅) ₂] ₄ | |

(図1)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成膜室内に、少なくとも1種若しくは複数種の $M[N(C_2H_5)_2]_4$ （但し、Mは金属（Siを含む、以下同じ）元素）にて表される有機物原料を導入し、化学的気相成長（CVD）法にて、金属（合金を含む）膜、若しくは、金属化合物膜を堆積し、堆積後に堆積中の温度よりも高い温度にて熱処理を行うことを特徴とする成膜方法。

【請求項2】 前記Mが、Hf、Ta、Zr、Ti、Siの中の何れかであることを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項3】 前記MがTaであるとき、 $Ta[N(C_2H_5)_2]_4$ に加えて $N(C_2H_5)_3Ta[N(C_2H_5)_2]_3$ が成膜室内に導入されることを特徴とする請求項1記載の成膜方法。

【請求項4】 金属膜の堆積を行い、堆積後の前記熱処理を真空中もしくは酸素を含まない雰囲気中にて行うことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の成膜方法。

【請求項5】 前記成膜室内に、前記有機物原料と同時に、 O_2 、 N_2O 、 NO 、 H_2O の中の1種若しくは複数種を供給して金属酸化物膜を堆積することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の成膜方法。

【請求項6】 金属酸化物膜堆積後の前記熱処理を、酸素を含む雰囲気中にて行うことを特徴とする請求項5記載の成膜方法。

【請求項7】 前記成膜室内に、前記有機物原料と同時に、 N_2 、 NH_3 の中の何れか一方若しくは両方を供給して金属窒化物膜を堆積することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の成膜方法。

【請求項8】 金属窒化物膜堆積後の前記熱処理を、窒素を含む雰囲気中にて行うことを特徴とする請求項7記載の成膜方法。

【請求項9】 前記有機物原料に対するキャリアガスとして H_2 を用いることを特徴とする請求項1～8の何れかに記載の成膜方法。

【請求項10】 膜堆積を 450°C 以下の温度で行うことを特徴とする請求項1～9の何れかに記載の成膜方法。

【請求項11】 前記熱処理を 400°C 以上の温度で行うことを特徴とする請求項1～10の何れかに記載の成膜方法。

【請求項12】 前記熱処理を堆積時の温度より $50\sim 200^\circ\text{C}$ 高い温度で行うことを特徴とする請求項1～11の何れかに記載の成膜方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置や電子装置を製造する際に用いる成膜技術に関し、特に、CVD（化学気相成長）法を用いて金属膜、金属酸化物膜お

よび金属窒化物膜を成膜する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体メモリ、ロジックLSI、システムLSIなどの半導体装置や、液晶ならびにプラズマディスプレイやプリント基板などの電子装置では、配線や絶縁膜、バリア膜などを構成する金属（本明細書において金属はSiを含むものとする）膜、金属酸化膜、金属窒化物膜が用いられている。これらの膜は、スパッタ法、真空蒸着法、鍍金法などで成膜されることが多い。これらの成膜方法のうち、スパッタ法および真空蒸着法は比較的簡便な成膜方法であるが、平坦な面上には均一な成膜が可能なものの、凹凸面への均一な成膜は困難である。特に、深い穴や溝の底および側壁への成膜は困難である。また、鍍金法は凹凸面にも均一な成膜が可能であるが、一般に成膜速度が速いため薄膜の形成を制御することが難しい。また、薬液に浸す湿式の成膜方法であり、所望しない部分にも金属を含む薬液が回りこみ汚染の原因となる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらの方法に対して、CVD（Chemical Vapor Deposition）法、特に大気圧以下の雰囲気圧力で成膜するLPCVD（Low Pressure CVD）法は、凹凸面にも制御性良く薄膜を堆積することが出来る成膜方法であるが、気相で原料を成膜面にまで輸送することが出来る原料が必要である。

【0004】CVD法で金属およびその化合物を堆積する方法としては、Cl（塩素）等のハロゲンを金属と反応させた金属ハロゲン化物を用いる方法と、TMA（トリメチルアルミニウム）、TEA（トリエチルアルミニウム）等の有機金属を用いるMOCVD（Metal Organic CVD）法があるが、金属ハロゲン化物を用いる方法では、得られた膜中にCl等のハロゲンが残留するため長時間の使用のためには腐食などによる劣化が懸念される。また、有機金属を用いるMOCVD法は、残留ハロゲンによる劣化の心配はないが、適当な有機金属原料の選択と合成が重要な課題となり、必ずしも所望の金属材料に対して適切な有機金属原料が存在しているとは限らない。

【0005】本発明の課題は、上述した従来技術の問題点を解決することであって、その目的は、半導体装置や電子装置の成膜面に凹凸があっても、金属およびその化合物を制御性と均一性良く堆積することができるようにして、良好な性能をもつ半導体装置や電子装置を製造できるようにすることである。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明によれば、成膜室内に、少なくとも1種若しくは複数種の $M[N(C_2H_5)_2]_4$ （但し、Mは金属（Siを含む、以下同じ）元素）にて表される有機物原料を導入し、化学的気相成長（CVD）法にて、金属

膜、若しくは、金属化合物膜を堆積し、堆積後に堆積中の温度よりも高い温度にて熱処理を行うことを特徴とする成膜方法、が提供される。そして、好ましくは、前記Mが、Hf、Ta、Zr、Ti、Siの中の何れかである。そして、金属酸化物膜を形成するときには、前記成膜室内に、前記有機物原料と同時に、 O_2 、 N_2O 、 N_2O 、 H_2O の中の1種若しくは複数種を供給し、また、金属窒化物膜を形成するときには、前記成膜室内に、前記有機物原料と同時に、 N_2 、 NH_3 の中の何れか一方若しくは両方を供給する。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して本発明の実施の形態について説明する。図1は、本発明の実施の形態を説明するための、成膜装置の一例を示す模式図である。本発明においては、例えば、図1に示すコールドウォール型のLPCVD装置を用いて成膜が行われる。成膜室1内には、基板を加熱するためのヒータブロック2が設置されており、その上に基板台3を介して基板4が搭載される。成膜時の基板4の温度は、ヒータブロック2内のヒータにより例えば100～600℃に制御する。ステップカバレッジが優先される場合には、450℃以下、より好ましくは400℃以下の基板温度が選択される。バブラー5内に原料として例えばTa[$N(C_2H_5)_2$]₄6を供給し、ヒータ7で暖めながらキャリアガスである H_2 ガスを流して原料ガスを成膜室1へ輸送する。原料ガスの供給量は、 H_2 ガスの流量をマスフローコントローラ8aにより調節することにより制御する。成膜室1内部は、オリフィス9を介してターボ分子ポンプ10とロータリーポンプ11の組み合わせにより排気され、膜堆積時の成膜室内圧力はこれらにより例えば1～100 Torr (133.3～13332 Pa) に制御される。

【0008】金属膜であるTa膜を形成する場合には、原料ガスとしてはTa[$N(C_2H_5)_2$]₄のみが供給される(但し、後述するようにTa[$N(C_2H_5)_2$]₄には $NC_2H_5Ta[N(C_2H_5)_2]_3$ が混入している)。Ta膜に代え他の金属膜であるHf(ハフニウム)膜、Zr(ジルコニウム)膜、Ti(チタン)膜、Si(シリコン)膜を形成する場合には、原料ガスとしてHf[$N(C_2H_5)_2$]₄、Zr[$N(C_2H_5)_2$]₄、Ti[$N(C_2H_5)_2$]₄またはSi[$N(C_2H_5)_2$]₄を供給する。また、これらの金属の合金膜を形成する場合にはこれらの中の複数の原料を同時に供給する。例えばTiSiを形成する場合にはTi[$N(C_2H_5)_2$]₄ガスとSi[$N(C_2H_5)_2$]₄ガスとを同時に成膜室内に供給する。金属(合金を含む)膜の成膜後、成膜時の温度より例えば50～200℃高い温度にて熱処理を行う。これにより膜中に遊離して残存するC、N等を放出させて膜質の緻密化やシート抵抗の低減等を図ることができる。この熱処理は、400℃以上の温度にて行うことが

望ましい。これ以下の温度では膜質の改善を十分に行うことが難しいからである。この膜堆積後の熱処理は、成膜室1内において膜堆積に引き続いて行うことができるが、成膜室から取り出してランプアニール等を用いて熱処理を行うようにしてもよい。

【0009】金属酸化物膜を形成する場合には、M[$N(C_2H_5)_2$]₄(但し、Mは金属元素)と共に基板4上に酸素を供給できる原料、例えば O_2 を成膜室1に供給する。 O_2 ガスの流量はマスフローコントローラ8bにより調整する。例えばTa₂O₅膜を形成する場合には、Ta[$N(C_2H_5)_2$]₄ガスと共に O_2 を成膜室へ導入する。 O_2 に代え N_2O 、NO、 H_2O を用いてもよく、またこれらの酸化性ガスの中の複数種を同時に供給するようにしてもよい。合金の酸化物膜ないし金属酸化物の混合物膜を形成する場合には、複数種のM[$N(C_2H_5)_2$]₄と共に酸化性ガスを供給する。

【0010】金属窒化物膜を形成する場合には、M[$N(C_2H_5)_2$]₄(但し、Mは金属元素)と共に基板4上に窒素を供給できる原料例えば NH_3 を成膜室1に導入する。 NH_3 ガスの流量はマスフローコントローラ8cにより調整する。例えばTiN膜を形成する場合には、Ti[$N(C_2H_5)_2$]₄ガスと共に NH_3 を成膜室へ導入する。 NH_3 に代え N_2 を用いてもよく、また NH_3 ガスと N_2 ガスの両方を同時に供給するようにしてもよい。合金の窒化物膜ないし金属窒化物の混合物膜を形成する場合には、複数種のM[$N(C_2H_5)_2$]₄と共に窒化性ガスを供給する。

【0011】図2は、M(金属元素)がTaである有機金属原料をクロマトグラフィ法等の手法を用いて分析した結果判った分子構造である。この有機原料には実際には2種類の異なった構造を持つ分子が混在していることが明らかとなった。Taの代わりに中心の金属元素MがHf、Zr、Ti、Siの場合には、図3に示すように、M[$N(C_2H_5)_2$]₄の構造であった。

【0012】

【実施例】次に、本発明の好ましい実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【実施例1】実施例1として、図1に示すLPCVD装置により、Ta[$N(C_2H_5)_2$]₄ガスを原料ガスに用いてTa膜を成膜した。基板4には未処理のSi基板、Si基板表面を熱酸化して作成したSiO₂基板、Si基板に幅2.0μm、深さ5μm(アスペクト比=2.5)の溝を加工した基板を用いた。配管内部での原料ガスの液化を防ぐため、バブラー5から成膜室1までの配管を図示しない手段で約80℃に加熱した。本実施例において、基板温度をヒータブロック2内のヒータを制御して100～600℃と変化させ、ヒータ7の温度を60℃に保持し、マスフローコントローラ8aにより H_2 ガス流量を10sccmに調整した。また、成膜室1内の圧力を10 Torr (1333 Pa) に保持した。膜

堆積後、温度を成膜温度より50~200℃上昇させて、1秒から1時間の熱処理を加えた。

【0013】堆積した膜の膜厚は段差計およびSEM (scanning electron microscope; 走査顕微鏡) 観察により、膜の抵抗値は4探針法測定により、膜の結晶構造はTEM (transparent electron microscope; 透過顕微鏡) 観察により、膜中の不純物はSIMS (secondary ion mass spectroscopy; 二次イオン質量分析) により、それぞれ調べた。堆積温度400℃以下では温度の減少に伴い成長速度の急速な低下が見られたが、400℃以上では基板温度によらずほぼ一定の成長速度が得られた。溝を加工した基板に成膜した後SEMで観察した結果によれば、基板温度400℃以下では溝の上部、底および側面のどの場所もほぼ一定の膜厚が達成されていることが確認された。この結果は比較のために行った従来法であるスパッタ法ではまったく達成できない優れた特徴である。基板温度を450℃まで上げると、ステップカバレッジの指標である溝底部膜厚/平坦部膜厚は0.75程度にまで低下したが、バリア性を確保するに必要となる膜厚は十分に得ることができた。

【0014】膜の抵抗率は基板温度が高いほど低く、基板温度400~600℃において、0.01~1.0Ω・cmを得ることができた。よって、本発明により、LSIのバリア膜を形成するに必要となるステップカバレッジと低抵抗の両特性を備えた膜を形成できることが分かった。但し、堆積後の後熱処理を行わない試料については、膜中の残留Cも多く膜の密度も低いので、抵抗値も熱処理後の10~100倍の値を示した。SIMSを用いた分析によれば、得られた膜はTaに少量のCおよびNが含まれた組成を示し、C1等の膜の劣化に寄与する成分は見られなかった。また、TEMによる解析によれば400℃で堆積した膜は非晶質構造であった。

【0015】同じ装置を用いて、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ を用いても、それぞれの特性に応じてバブラー5のヒータ7の温度をそれぞれの原料にふさわしい値に選ぶことで、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ の場合と同様に成膜を行うことが出来た。さらに、2種類以上の原料を同時に供給することで合金膜を形成することができた。この合金成膜に関しては、他の方法に比べて、原料の構造が類似するものを使うことで、組成の制御が容易であるなどの利点が見られた。

【0016】【実施例2】実施例1の場合と同様に図1に示すLPCVD装置を用い、その他の条件を同じにして、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ と同時に O_2 をマスフローコントローラ5bにより流量を毎分0.01~1000mlに調整して成膜室内に供給したところ、Ta酸化物膜を成膜することができた。膜中の酸素量は O_2 流量の増加に伴い増加し、化学量論的な値で飽和した。また、誘電率にも同様の変化が見られた。 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ に代え、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 等と同時に O_2 を供給したところ、それぞれの材料の金属酸化物膜を成膜することができた。また、これらの材料についても膜中の酸素量は O_2 流量の増加に伴い増加し、化学量論的な値で飽和した。さらに、実施例1の場合と同様に、2種類以上の原料を同時に供給することによって、合金の酸化物が得られた。

【0017】これらの金属酸化物膜はいずれも高い誘電率を持ち、半導体装置や電子装置で誘電体として利用することが可能である。また、他の金属とSiの合金からなる酸化物はシリケートと呼ばれ、熱的に安定なことが知られている。さらに O_2 の代わりに、または O_2 と同時に N_2O 、 NO 、 H_2O 等を供給しても同様に金属酸化物膜が得られた。比較のために堆積したスパッタ法による膜に比べて、トレンチ穴などへの回り込みが良く、どのような面にも均一な成膜が出来ることと、C1等の信頼性への影響が懸念される残留不純物が存在しないこと、さらに堆積後の熱処理によって密度が向上し、そのほかの特性も改善したことは実施例1と同様であった。

【0018】【実施例3】実施例1の場合と同様に図1に示すLPCVD装置を用い、その他の条件を同じにして、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ と同時に、マスフローコントローラ8cにより流量を毎分0.01~1000mlに調整して NH_3 を成膜室1内に供給したところ、Ta窒化物膜が成膜された。膜中の窒素量は NH_3 流量の増加に伴い増加し、化学量論的な値で飽和した。また、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ に代え、 $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 等と同時に毎分0.01~1000mlの NH_3 を供給したところ、それぞれの材料の金属窒化物膜を成膜することができた。これらの材料の金属窒化物膜においても膜中の窒素量は NH_3 流量の増加に伴い増加し、化学量論的な値で飽和した。さらに、実施例1の場合と同様に2種類以上の原料を同時に供給することによって、合金の窒化物が得られた。

【0019】これらの金属窒化物膜はいずれも他の金属の拡散を阻止する能力が高く、半導体装置や電子装置でバリア膜として利用することが可能である。図4は、Si基板上にTiN (チタン窒化物) 薄膜を400℃にて0.1μmの膜厚に堆積し470℃にて30分の熱処理を行った後その上にCuを堆積し、その後550℃、1時間の後熱処理を行って、TiN薄膜のCuに対するバリア性能を評価した結果を示す図である。横軸に深さを取り、縦軸にCu濃度をとった。この図から明らかなように、TiN薄膜によりCuの拡散が阻止されていることが分かる。また、 NH_3 の代わりに N_2 を用いてもあるいは NH_3 と同時に N_2 を供給しても同様に金属窒化物膜が得られた。比較のために堆積したスパッタ法による

膜に比べて、トレンチ穴などへの回り込みが良く、どのような面にも均一な成膜が出来ることと、C1等の信頼性への影響が懸念される残留不純物が存在しないこと、さらに堆積後の熱処理によって密度が向上し、そのほかの特性も改善したことは実施例1および実施例2と同様に確認された。

【0020】以上、本発明の好ましい実施例について説明したが、本発明は、これら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱することのない範囲内において適宜の変更が可能なのである。

【0021】

【発明の効果】以上説明したように、本発明による金属膜、金属酸化物膜若しくは金属窒化物膜の成膜方法は、有機金属原料に $\text{Hf}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Zr}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ 、 $\text{Si}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ を用い、さらにこの各金属膜を堆積後に堆積中の温度より高い温度で熱処理を行うものである。半導体装置や電子装置の製造に欠かせない、金属およびその化合物（酸化物、窒化物など）を凹凸面にも制御性良く堆積することが可能となり、良好な性能をもつ半導体装置および電子装置を製造することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態、実施例を説明するためのLPCVD装置の模式図。

【図2】 本発明において用いられる原料の分子構造図（その1）。

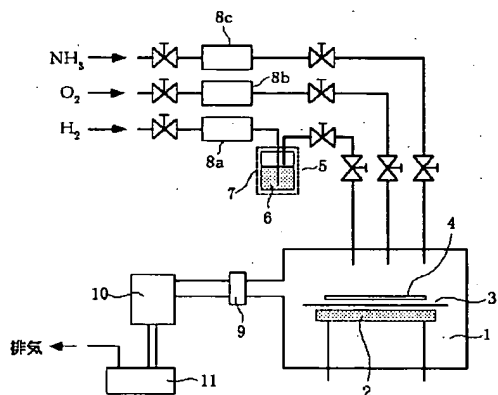
【図3】 本発明において用いられる原料の分子構造図（その2）。

【図4】 Si基板上に形成されたTiN薄膜のCuに対するバリア性能を表す図。

【符号の説明】

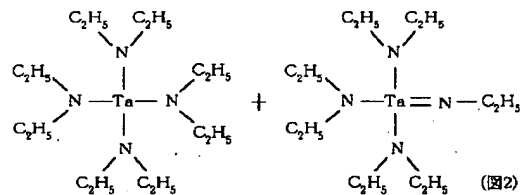
- 1 成膜室
- 2 ヒータブロック
- 3 基板台
- 4 基板
- 5 バブラー
- 6 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$
- 7 ヒータ
- 8a~8c マスフローコントローラ
- 9 オリフィス
- 10 ターボ分子ポンプ
- 11 ロータリーポンプ

【図1】

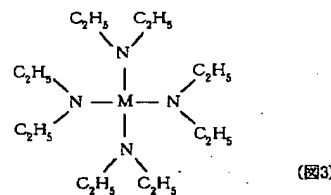


- | | |
|---|------------------------|
| 1 成膜室 | 7 ヒータ |
| 2 ヒータブロック | 8a, 8b, 8c マスフローコントローラ |
| 3 基板台 | 9 オリフィス |
| 4 基板 | 10 ターボ分子ポンプ |
| 5 バブラー | 11 ロータリーポンプ |
| 6 $\text{Ta}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ | |
- (図1)

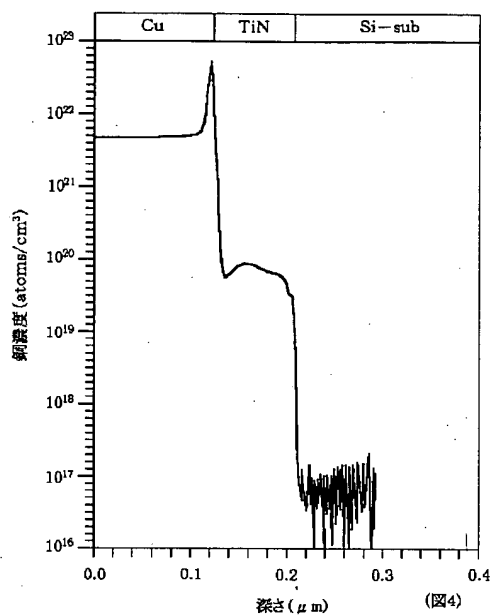
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H 0 1 L 21/316

識別記号

F I
H 0 1 L 21/316

テーム (参考)
X

F ターム (参考) 4K030 AA00 AA11 AA13 AA14 AA16
AA17 AA18 BA10 BA17 BA18
BA22 BA29 BA38 BA42 CA04
CA12 DA09 JA10
4M104 BB01 BB13 BB14 BB17 BB29
BB30 BB32 DD45 DD78 DD79
HH13
5F058 BD05 BF04 BF27 BF29